

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
30 June 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2005/059656 A1**

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **G03G 9/08** LIM, In-Hye [KR/KR]; 10-1009 Suybyeoksan apt., 205 Suyu 2-dong, Gangbuk-gu, Seoul 142-877 (KR).
- (21) International Application Number: **PCT/KR2004/003321** (74) Agent: **YOU ME PATENT & LAW FIRM**; Scolim Bldg., 649-10, Yoksam-dong, Kangnam-ku, Seoul 135-080 (KR).
- (22) International Filing Date: **16 December 2004 (16.12.2004)** (81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) Filing Language: **Korean**
- (26) Publication Language: **English**
- (30) Priority Data:  
10-2003-0093817 19 December 2003 (19.12.2003) KR  
10-2004-0106175 15 December 2004 (15.12.2004) KR
- (71) Applicant (*for all designated States except US*): **LG CHEM, LTD.** [KR/KR]; 20, Yoido-dong, Young-dungpo-gu, Seoul 150-010 (KR).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (*for US only*): **LEE, Won-Sup** [KR/KR]; 103-203 Dasol apt., 395-3 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon-city 305-335 (KR). **LEE, Chang-Soon** [KR/KR]; 109-1603 Cheongunarae apt., Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon-city 305-729 (KR).
- (84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: **NON-MAGNETIC MONOCOMPONENT TONER HAVING EXCELLENT DEVELOPING PROPERTY AT LOW TEMPERATURE CONDITION**

(57) Abstract: The present invention relates to a non-magnetic mono-component toner composition and a preparation method thereof. Disclosed is a non-magnetic mono-component toner composition prepared by coating spherical organic fine particle having a weight-average molecular weight (Mw) of 250,000-1,600,000 and an average particle size of 50-500 nm, a hydrophobic silica, and a metal oxide fine particle on a toner mother particle. The non-magnetic mono-component toner composition of the present invention ensures smooth toner supply because of good fluidity, reduces PCR contamination and deterioration of image quality, enables uniform toner layer formation on the development roller, prevents blocking at the blade of the development roller, and solves the low temperature double image problem in the non-imaging region at a low temperature. Therefore, it can be useful for an image printing apparatus adopting the non-magnetic mono-component development system in which the developing roller contacts the photoreceptor.

WO 2005/059656 A1

Best Available Copy

## 명세서

# 저온현상 특성이 우수한 비자성 일성분계 토너{NON-MAGNETIC MONOCOMPONENT TONER HAVING EXCELLENT DEVELOPING PROPERTY AT LOW TEMPERATURE CONDITION}

### 기술분야

- [1] 본 발명은 현상 롤러와 감광체가 접촉하는 비자성 일성분 현상방식을 채택한 화상 출력장치에 이용되는 비자성 일성분계 토너 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

- [2] 일반적으로, 전자사진의 건식 현상법은 토너와 캐리어를 포함한 이성분계 현상제를 이용하는 이성분 현상방식 및 캐리어를 이용하지 않고 토너만을 포함한 일성분계 현상제를 이용하는 일성분 현상방식으로 크게 나눌 수 있다. 그 중에서 일성분 현상방식은 일반적으로 현상기의 소형화 및 저가격화를 달성할 수 있고 유지 보수도 간편한 이점이 있다. 또한, 일성분 현상방식은 다시 자성 토너를 이용하는 방식과 비자성 토너를 이용하는 방식으로 나누어지는데, 비자성 토너를 이용하는 방식은 컬러 인쇄가 가능하다는 이점이 있다. 따라서, 최근에는 비자성 일성분 현상방식을 이용한 복사기 및 프린터가 보급되고 있으며 인쇄 속도도 현저하게 향상되고 있다.
- [3] 비자성 일성분계 토너는 토너 입자의 운반을 위한 캐리어 입자가 포함되는 이성분계 현상제를 이용하는 이성분 현상방식의 토너 또는 토너 입자의 이동에 자기력을 이용한 자성 토너와는 달리, 토너 입자 자체의 유동성이 토너의 이동에 큰 영향을 미치게 된다. 즉, 비자성 일성분계 토너에서는 토너의 제반 물성들 중에서 유동성이 가장 중요한 물성 중 하나가 되고, 복사나 출력된 화상의 화질, 농도, 포그(fog; 비화상부로의 토너 전사에 의한 화상 오염) 현상의 발생 유무 및 토너의 클리닝(cleaning)성 등이 토너 입자의 유동성에 의해 큰 영향을 받게 된다. 이 외에, 토너 입자의 유동성이 충분하지 못하면 복사나 출력된 화상에 줄무늬 오염을 일으키는데, 이는 현상 롤러(roller)와 현상 롤러에 비자성 일성분계 토너를 공급하기 위한 서브 롤러(sub-roller)에 걸치는 영역에서 비자성 일성분계 토너가 정체되어 현상 롤러 표면으로 비자성 일성분계 토너의 이동이 원활하게 이루어지지 않기 때문이다.
- [4] 전술한 유동성 및 토너 용착 문제 이외에 전자사진 방식에 있어서, 주요 고려 사항 중의 하나는 감광체의 대전과 관련된 토너 특성 문제를 들 수 있다.

일반적으로, 복사기나 프린터의 대전방식은 대전장치가 대전시킬 감광체에 접촉하지 않는 방식(예를들면, 코로나 대전방식)과 접촉하는 방식(예를들면, 롤러 대전방식)으로 나뉘는데, 오존 발생이 적은 이점 등이 있어 롤러 대전방식이 널리 채택되고 있다. 그러나, 롤러 대전방식은 대전부여 롤러(primary charge roller; PCR)를 감광체에 접촉시켜 감광체 표면을 대전시키는데, 이때 토너가 PCR 표면에 부착되어 오염이 발생하는 경우에는 현상된 화상에 포그 현상과 농도 얼룩짐 등의 화상오염 결과를 초래한다. 특히, 저온 환경에서는 유동성이 저하되어 토너의 PCR 표면에 부착하려는 성질이 강하게 나타나 대전특성이 떨어지고 전사효율도 함께 떨어지는 문제점이 있다.

- [5] 이러한 문제점들을 개선하기 위하여, 저온 환경에서 토너 입자의 유동성 및 대전능력을 향상하기 위하여 토너 입자에 실리카 등의 박리성 미립자를 포함하는 방법이 있다. 이는 미립자를 이용하여 토너와 드럼의 사이를 개재시켜 토너와 드럼의 부착력을 낮추어 전사효율을 향상시키는 것으로, 높은 전사효율을 얻기 위해서 미립자에 의한 토너 표면의 피복율을 높게 설정해야 하며, 이에 따라 미립자의 첨가량이 증가하고, 토너 대전성의 악화, 정전 잠상 담지체 등에 대한 미립자의 부착, 필밍(filming), 정착성 장애 등이 발생한다는 문제가 있다. 특히 실리카 입자는 환경의존성이 크기 때문에 저온 저습에서 화상농도 얼룩, 고온 고습에서 비화상부 오염 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [6] 반면, 토너 대전의 환경의존성을 개선하는 방법으로는, 실리카 입자에 비해 전기저항이 낮고, 전하 교환성이 좋은 산화 티탄 등의 무기물 미립자를 첨가하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 전기저항이 낮은 무기물 미립자를 이용할 경우 토너의 전하분포가 변하기 쉽다는 문제점이 있다.
- [7] 이를 해결하기 위한 방법으로 산화티탄 등의 저항이 낮은 무기물 미립자를 실란 커플링제(silane coupling) 등으로 표면처리하여 저항을 높게 제어하는 방법이 있으나, 이는 미립자의 응집성이 강해져 토너 표면에서의 분산성이 악화되고, 본래의 전하 교환성을 높이는 기능이 저하되어 토너 유동성의 악화나 유리된 응집 입자에 의한 브로킹(blocking)의 발생 등의 문제가 있다.
- [8] 또한, 자기 흡인력이 구동력이 되어 현상 롤러로 토너의 이동이 원활하게 이루어지는 자성 일성분계 토너와 달리, 비자성 일성분계 토너는 금속 또는 수지 등으로 만들어진 블레이드(blade)를 현상 롤러에 압력을 가해 눌러주는 것에 의해 현상 롤러 위에 형성되는 토너 층의 부착 두께를 제어하고 토너를 대전시킨다. 따라서, 비자성 일성분계 토너의 경우에는 토너에 압력이 가해지기 때문에 장기간 여러 번 반복하여 사용하면, 현상 롤러와 블레이드에 토너가 응착(blocking)되기 쉽고 이러한 응착 등에 의해 현상 롤러 위의 토너층 두께와 대전량이 불균일하게 되어 화상농도가 불균일해지며 화상에 포그 현상과 농도

얼룩짐 등이 발생하는 문제가 있다.

- [9] 토너 용착을 방지하기 위해, 토너 모입자에 포함되는 결착수지의 유리전이온도( $T_g$ )를 높이고, 결착수지의 분자량을 크게 하는 방법이 종래부터 실시되어 왔다. 그러나, 이 방법은 필연적으로 토너의 정착성이 악화될 뿐만 아니라 정착 화상의 평활성을 얻을 수 없으며, 화상이 불균일해지는 등의 문제가 있고, 또한 이 방법은 고온환경에서는 현상 롤러상에 토너 용착을 방지한다는 이점이 있으나, 저온환경에서 특히 클리닝 공정을 제거한 비자성 일성분 현상방식에서는 감광체 표면 위의 잔류하는 토너의 제거가 불가능하여 잔류된 토너가 비화상부에 주기적으로 나타나는 저온 잔상현상을 일으키는 문제점이 있다.
- [10] 따라서, 현상 롤러와 감광체가 접촉하며, 클리닝 공정이 제거된 비자성 일성분 현상방식에서 환경변화에 따른 현상장치의 변형에 강하며, 동시에 저온 잔상 현상을 개선할 수 있는 비자성 일성분계 토너에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [11] 본 발명은 좋은 유동성으로 인해 토너의 공급이 원활하고, PCR의 오염 및 화질 열화가 적고, 현상 롤러 위에 토너층이 균일하게 형성되면서도 현상 롤러의 블레이드에 용착이 발생하지 않으며, 저온 환경하에서 잔류 토너가 비화상부에 주기적으로 나타나는 저온 잔상현상을 개선할 수 있는 비자성 일성분계 토너 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

#### 기술적 해결방법

- [12] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은
- [13] a) 결착수지, 착색제 및 대전제어제를 포함하는 토너 모입자;
- [14] b) 질량평균분자량( $M_w$ )이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말;
- [15] c) 소수성 실리카; 및
- [16] d) 산화금속 미분말을 포함하는 비자성 일성분계 토너 조성물에 관한 것이다.
- [17] 또한, 본 발명은 결착수지, 착색제 및 대전제어제를 혼합, 혼련, 분쇄 및 분급하여 토너 모입자를 제조하는 단계(제1단계); 및
- [18] 상기 토너 모입자에 i) 질량 평균 분자량( $M_w$ )이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말, ii) 비표면적이 20 내지 80  $m^2/g$ 인 소수성 실리카 및 iii) 평균 입경이 50 내지 500nm인 산화금속 미분말을 교반기에서 혼합하는 단계(제2단계)를 포함하는 비자성 일성분계 토너의

제조방법에 관한 것이다.

### 유리한 효과

- [19] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 비자성 일성분계 토너는 현상 롤러와 감광체가 접촉하는 비자성 일성분 현상방식에서 좋은 유동성으로 인해 토너의 공급이 원활하고, PCR의 오염 및 화질 열화가 적을 뿐만 아니라, 현상 롤러 위에 토너층이 균일하게 형성되면서도 현상 롤러의 블레이드에 용착이 발생하지 않으며, 동시에 저온 환경하에서 잔류 토너가 비화상부에 주기적으로 나타나는 저온 잔상현상을 개선할 수 있기 때문에 현상 롤러와 감광체가 접촉하는 비자성 일성분 현상방식을 채택한 화상 출력장치 등에 유용하게 사용될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [20] 자세하게는 본 발명은
- [21] a) 결착 수지, 착색제 및 대전제어제를 포함하는 토너 모입자;
- [22] b) 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 입경, 바람직하게는 100nm 내지 300nm의 입경과 함량은 토너모입자 100중량부에 대해 0.05 내지 2.5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량부를 첨가하는 구형 유기미분말;
- [23] c) 비표면적이 20 내지 80 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 30 내지 50 m<sup>2</sup>/g이고, 함량은 토너모입자 100중량부에 대해 0.5 내지 1.5 중량부를 첨가하는 소수성 실리카; 및
- [24] d) 평균입경이 50nm 내지 500nm인 입경, 바람직하게는 60nm 내지 300nm의 입경과 함량은 토너모입자 100중량부에 대해 0.3 내지 2.5 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 중량부를 첨가하는 산화금속 미분말을 포함하는 비자성 일성분계 토너 조성물을 제공한다.
- [25] 보다 상세하게는, 상기 조성물은 a) 결착 수지 100 중량부, 착색제 3 내지 20 중량부 및 대전제어제 0.5 내지 5 중량부를 포함하는 토너 모입자 100 중량부;
- [26] b) 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말 0.05 내지 2.5 중량부;
- [27] c) 비표면적이 20 내지 80 m<sup>2</sup>/g인 소수성 실리카 0.5 내지 1.5 중량부; 및
- [28] d) 평균입경이 50nm 내지 500nm인 산화금속 미분말 0.3 내지 2.5 중량부를 포함하는 비자성 일성분계 토너 조성물이다.
- [29] 또한, 본 발명은 상기 제조방법은 결착 수지 100 중량부, 착색제 3 내지 20 중량부 및 대전제어제 0.5 내지 5 중량부를 혼합, 혼련, 분쇄 및 분급하여 토너 모입자를 제조하는 단계(제1단계); 및
- [30] 상기 토너 모입자 100 중량부에 0) 질량 평균 분자량(Mw)이 25만 내지

160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말, D) 비표면적이 20 내지 80 m<sup>2</sup>/g인 소수성 실리카 0.5 내지 1.5 중량부 및 D) 평균 입경이 50 내지 500nm인 산화금속 미분말 0.3 내지 2.5 중량부를 교반기에서 혼합하는 단계(제2단계)를 포함하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법이다.

[31] 또한, 상기 토너 모입자의 평균입경은 특별히 한정되지는 않지만, 일반적으로 5 내지 25  $\mu$ m이며, 용융 혼련 분쇄법과 중합법 등에 의해 제조될 수 있고, 상기 비자성 일성분계 토너 모입자에 오프 세트 방지를 위하여 이형제를 더 포함할 수 있다.

[32] 본 발명자들은 현상 롤러와 감광체가 접촉하며, 클리닝 공정이 제거된 비자성 일성분 현상방식에서 환경변화에 따른 현상장치의 변형에 강하며, 동시에 저온 잔상현상을 개선할 수 있는 비자성 일성분계 토너 조성물에 대하여 연구하던 중, 결착수지, 착색제 및 대전제어제를 포함하는 토너 모입자의 표면에 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기분말, 소수성 실리카 및 산화금속 미분말을 포함하는 비자성 일성분계 토너 조성물을 제조함으로써 좋은 유동성으로 인해 토너의 공급이 원활하고, PCR의 오염 및 화질 열화가 적을 뿐만 아니라, 현상 롤러 위에 토너층이 균일하게 형성되면서도 현상 롤러의 브레이드에 용착이 발생하지 않으며, 동시에 저온 환경하에서 잔류 토너가 비화상부에 주기적으로 나타나는 저온 잔상현상을 개선할 수 있다는 것을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하였다.

[33] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[34] 상기 결착수지는 공지인 정착용 수지를 이용하는 것이 가능하고, 구체적으로는 알코올 성분과 카르본산 성분과의 중축합반응에 의하고 얻을 수 있다.

[35] 상기 알코올 성분으로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 시클로헥산 디메타놀, 크실렌글리콜, 비스페놀 A, 비스페놀 A 에틸렌산화물, 비스페놀 A 프로필렌산화물, 솔비톨, 글리세린 등의 2가 이상의 알코올 또는 알코올 유도체를 단독으로 또는 혼합하여 사용하며, 상기 카르본산 성분으로는 말레산, 후말, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 호박산, 아디핀산, 트리메리트산, 시클로펜텐 디카르복실산, 무수 호박산, 무수 트리 메리트산, 무수 말레인산 등의 2가 이상의 카르본산, 카르본산 유도체나 무수 카르본산 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[36] 상기 결착수지의 예로는 폴리에스테르, 폴리 아크릴산 메틸, 폴리 아크릴산 에틸, 폴리 아크릴산 부틸, 폴리 아크릴산 2-에틸 헥실, 폴리 아크릴산 라우릴

등의 아크릴산 에스테르 중합체; 폴리 메타크릴산 메틸, 폴리 메타크릴산 부틸, 폴리 메타크릴산 헥실, 폴리 메타크릴산 2-에틸 헥실, 폴리 메타크릴산 라우릴 등의 메타크릴산 에스테르 중합체; 아크릴산 에스테르와 메타아크릴산 에스테르와의 공중합체; 스티렌계 단량체와 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르와의 공중합체; 폴리 초산 비닐, 폴리 프로피온산 비닐, 폴리 낙산 비닐, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 에틸렌계 중합체 및 그 공중합체; 스티렌 부타디엔 공중합체, 스티렌 이소프렌 공중합체, 스티렌 말레산 공중합체 등의 스티렌계 공중합체; 폴리비닐 에테르; 폴리비닐 케톤; 폴리에스테르; 폴리아미드; 폴리우레탄; 고무 같은 종류; 에폭시 수지; 폴리비닐부치랄 로진; 변성 로진; 페놀 수지 등을 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있고, 특히 폴리에스테르가 바람직하다.

- [37]      상기 착색제는 충분한 농도의 가시광을 형성하기 위해서 충분한 비율로 포함되는 것이 필요하고, 일반적으로는 결착수지 100 중량부에 대해 3 내지 20 중량부의 비율로 포함되는 것이 바람직하다.
- [38]      상기 착색제 중에서 흑색 착색제로는 카본 블랙을 주로 이용하고, 칼라 착색제로는 후술하는 옐로, 마젠타, 시안 착색제를 이용한다.
- [39]      옐로 착색제로서는 축합 질소 화합물, 이소인돌리논 화합물, 안트라킨화합물, 아조 금속착체, 알릴 아미드 화합물 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는 C.I.안료 옐로 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, 168 등이 매우 적합하게 사용된다.
- [40]      마젠타 착색제로서는 축합 질소 화합물, 안트라킨, 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이크 화합물, 나프톨 화합물, 벤조이미다졸 화합물, 치오인디고 화합물, 페릴렌 화합물 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는 C.I.안료 레드 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 254가 특히 바람직하다.
- [41]      시안 착색제로서는 동 프탈로시아닌 화합물 및 그 유도체, 안트라킨화합물, 염기염료 레이크 화합물 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는 C.I.안료 블루 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 66 등이 특히 매우 적합하다.
- [42]      이러한 착색제는 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 혼합하여 사용될 수 있고 나아가 고용체 상태에서 이용할 수도 있지만, 이들에 한정되지는 않는다. 본 발명의 착색제는 색상, 채도, 명도, 내후성, OHP 투명성, 토너 중의 분산성 등의 특성과 관련하여 선택된다.
- [43]      상기 대전제어제는 부대전성인 경우 합금속아조염료, 살리실산 화합물 등이 사용될 수 있고, 정대전성인 경우 니그로신염료, 제4급 암모늄염 등이 사용될 수 있다. 대전제어제의 토너 중에서의 함유량은 특별히 한정되지 않지만,

- 일반적으로는 결착수지 100 중량부에 대해 0.5 내지 5 중량부가 바람직하다.
- [44] 비자성 일성분계 토너에 소수성 실리카만을 사용하면 유동성 측면에서는 상당히 좋은 결과를 보이지만, 장기간에 많은 양을 출력할 경우에 토너가 용착하고 PCR의 오염 측면에서 개선효과가 현저하지 않기 때문에, 본 발명에서는 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말을 소수성 실리카와 함께 첨가한다.
- [45] 본 발명과 같이, 구형 유기미분말을 실리카와 함께 사용하면, 토너의 대전 거동은 토너입자 표층에 나온 구형의 유기분말 및 그 유기 분말을 둘러싼 실리카에 의해서 영향을 받고, 대전시 슬리브와 대전 블래드 사이(charging blade)에서 토너가 받는 마찰저항을 줄여 대전 블래드 상에 용융(melt)이나 토너간의 고체 부착(solid adhesion)의 형성을 방지하여 장기적으로 안정적인 화상을 얻을 수 있다.
- [46] 본 명세서에 기재된 구형이란 용어는 다음과 같은 수학식으로 표시한 경우 R(average of circularity)값이 0.92 이상인 경우를 말한다.
- [47] 
$$R = L0/L1 \text{ --- (I)}$$
- [48] 상기 식에서 L1의 단위는 nm이며, 측정대상의 유기미분말 평균 입경의 투영상의 주위 길이(perimeter of the projected image of particle)를 말하며, L0의 단위는 nm이며, 측정 대상의 유기 미분말의 투영상의 면적과 동일한 진원(완전한 기하학적인 원)의 주위 길이(perimeter of circle having the same area as the projected area of particle)를 말한다.
- [49] 따라서 R=1.0 인 경우는 진원이 되는 경우이고, 완전 구형이라고 말할 수 있다.
- [50] 상기 구형 유기미분말은 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 100 내지 300 nm인 것이다. 상기 질량평균분자량이 25만 미만인 경우는 정착부의 온도에 의해 정착 롤러에 달라붙는 오염이 발생하며, 160만 이상인 경우에는 토너 대전 규제 부재와의 마찰 대전을 방해하여 배경오염 및 화상 농도 저하를 초래한다. 또한, 상기 평균입경이 50nm 미만일 경우에는 토너 모입자 표면에 유기미분말이 불충분하게 존재하여 저온 환경 하에서 토너 용착이 발생한다는 문제점이 있으며, 500nm를 초과할 경우에는 유기미분말이 토너 모입자 표면에서의 분리가 되고, 토너 입자의 정착불량이 발생한다는 문제점이 있다.
- [51] 상기 구형 유기미분말은 토너 모입자 100 중량부에 대하여 0.05 내지 2.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량부로 포함되는 것이다. 그 함량이 0.05 중량부 미만일 경우에는 그 효과가 미미하며, 2.5 중량부를 초과할 경우에는 토너 입자 표면에 존재하는 너무 많은 구형



유기미분말에 의해서 PCR 오염, 드럼 오염 및 전사효율 저하 등과 같은 오염의 문제점이 야기된다.

- [52]      상기 구형 유기미분말은 고분자 구조를 가지며, 다음과 같은 단량체로부터 제조할 수가 있다. 상기 단량체의 예로는 스티렌, 메틸스티렌, 다임틸스티렌, 에틸스티렌, 페닐스티렌, 클로로스티렌, 헥실스티렌, 옥틸스티렌 또는 노닐스티렌 등의 스티렌류; 비닐클로라이드 또는 비닐플루오라이드 등의 비닐 할라이드류; 비닐아세테이트 또는 비닐벤조에이트 등의 비닐에스테르류; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 또는 페닐아크릴레이트 등의 메타크릴레이트류; 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 등의 아크릴산 유도체류; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 또는 페닐아크릴레이트 등의 아크릴레이트류; 테트라플루오르에틸렌; 또는 1,1-디플루오르에틸렌 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 단량체는 스티렌계 수지, 에폭시 수지 폴리에스테르 수지 또는 폴리우레탄 수지 등과 혼합하여 사용할 수 있다.
- [53]      상기 소수성 실리카는 비표면적이 20 내지 80 m<sup>2</sup>/g이고, 바람직하게는 30 내지 50 m<sup>2</sup>/g이며, 블레이드에 토너가 용착되는 것을 막는 효과를 나타낸다. 상기 실리카의 비표면적이 20 m<sup>2</sup>/g 미만에서는 블레이드에 토너가 용착(blocking)되기 쉽고 프린트 화상에 줄무늬 화상이 발생하고, 80 m<sup>2</sup>/g를 초과한 경우는 토너 입자 표면에 소수성 실리카가 매몰되며, 블레이드에 토너가 용착되어 내구성 없어진다. 상기 소수성 실리카는 상기 구형 유기미분말과 함께 사용해야만 상기 블레이드에 토너가 용착되는 것을 막는 효과를 나타낸다.
- [54]      상기 소수성 실리카의 비표면적은 BET법으로 측정된 비표면적을 의미하고, 그 값은 시판되고 있는 고정밀도 자동가스 흡착장치 등에 의해 측정할 수 있다. 이러한 측정기는 흡착 가스로 불활성 가스, 특히 질소 가스를 이용해 소수성 실리카 입자의 표면에 단분자층을 형성하는데 필요한 가스 흡착량을 측정하여 BET 비표면적(m<sup>2</sup>/g)을 구한다.
- [55]      상기 소수성 실리카의 토너 입자 표면에 대한 부착량은 토너 모입자 100 중량부에 대해서 0.5 내지 1.5 중량부가 바람직하다. 실리카의 부착량이 0.5 중량부 미만으로 되면 토너에 유동성 향상을 부여하는 효과가 부족하여 PCR에 오염을 일으켜 현상된 화상에 얼룩집이나 블레이드에 토너가 용착되며, 1.5 중량부 이상인 경우는 토너 입자의 표면에 부착되고 남은 실리카의 영향으로 정착성이 저하된다.
- [56]      실리카 입자의 소수화 처리에는 실란계 커플링제 또는 실리콘 오일 등을 실리카 입자에 도포 또는 부착하는 표면 처리 등이 사용될 수 있다.

- [57]      상기 실란계 커플링제는 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 메틸트리클로로실란, 아릴페닐디클로로실란, 벤질디메틸클로로실란, 브롬메틸디메틸클로로실란, P-클로로페닐트리클로로실란, 3-클로로프로필트리메톡시, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 디비닐클로로실란, 헥사메틸렌디시라젠 등이 사용될 수 있다.
- [58]      상기 실리콘 오일은 25 °C에서 점도가 50 내지 10,000 cps(centipoises)인 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, 메틸하이드로젠 실리콘 오일, 알킬 변성실리콘 오일, 불소 변성실리콘 오일, 알코올 변성실리콘 오일, 아미노 변성실리콘오일, 에폭시 변성실리콘 오일, 에폭시폴리에이텔 변성실리콘 오일, 페놀 변성실리콘 오일, 카르복시 변성실리콘오일, 머캡토(mercapto) 변성 실리콘오일 등이 사용될 수 있다.
- [59]      실리콘 오일에 의한 소수화 처리의 방법으로는 실리콘 오일이 무기분말 표면에 흡착하는 방법이면 특별히 한정되지 않으며, 예를들면 실리카 자체를 혼합조에 넣고 교반시키면서 실리콘 오일을 용매에서 희석시켜 분무하고 교반을 계속하면서 혼합조 안에서 일정시간 동안 가열 건조하는 방법을 들 수 있다.
- [60]      소수성 실리카를 토너 입자에 부착시키는 방법으로는 터빈형 교반기, 헨셀믹서, 슈퍼믹서 등의 일반적인 교반기를 이용하는 방법 또는 표면 개질기로 불리는 장치(나라기계제작소사의 "나라○하이브리다이제이션 시스템") 등을 이용하는 방법이 있다. 또한, 토너 입자 표면상의 소수성 실리카는 토너 입자에 대해 약한 부착상태로 부착되고 있어도 좋고 소수성 실리카가 토너 입자의 표면에 그 일부가 매몰 상태로 고정되어 있어도 좋다.
- [61]      상기 산화금속 미분말은 평균입경이 50 내지 500 nm, 바람직하게는 60 내지 300 nm이다. 상기 산화금속 미분말의 평균 입경이 50 nm 이하이거나 500 nm 이상인 경우에는 유동성 및 PCR 오염 측면에서 그 개선효과를 저하시킨다. 상기 산화금속 미분말은 상기 구형 유기미분말 및 상기 소수성 실리카와 동시에 사용해야만 유동성 및 PCR 오염 측면에서 그 개선효과를 나타낸다.
- [62]      상기 산화금속 미분말은 이산화 티탄, 산화 알루미늄, 산화 아연, 산화마그네슘, 산화세륨, 산화철, 산화동, 산화주석 등이 사용될 수 있고, 이들 중에서는 변성 정도와 입수의 용이성 등의 측면에서 이산화 티탄이 바람직하다.
- [63]      상기 산화금속 미분말의 부착량은 토너 모입자 100 중량부에 대해 0.3 내지 2.5 중량부가 바람직하며, 0.5 내지 2 중량부가 더욱 바람직하다. 부착량이 0.3 중량부 이하인 경우에는 PCR 오염 개선 효과가 없으며, 2.5 중량부 이상인 경우에는 정착성 불량이 일어난다.
- [64]      상기 이형제는 일반적으로 분자량이 낮은 폴리에틸렌 왁스 또는

폴리프로필렌 왁스, 저분자량 올레핀계 수지 등이 사용될 수 있으며, 그 외에도 금속염 지방산을 사용할 수 있다. 상기 저분자량 올레핀계 수지는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 프로필렌에틸렌 공중합체 등을 사용할 수 있고, 상기 지방산은 탄소수 4 내지 40 개의 천연지방산 또는 합성지방산이고, 포화, 불포화의 어느 것이라도 상관없으며, 구조 중에 수산기, 알데히드기 또는 에폭시기가 있어도 상관없으며, 그 예로는 카프로산, 카푸릴산, 카푸린산, 라이린산, 미리스틴산, 밀리스트라이크 올레인산, 파르미틴산, 팔미토 올레인산, 스테아린산, 올레인산, 리놀렌산, 아라킨산, 베헤닌산, 엘카산, 몬텐산, 이소스테아린산, 또는 에폭시스테아린산 등을 사용할 수 있다. 상기 이형제는 결착 수지 100 중량부에 대해 0.05 내지 5 중량부가 바람직하며, 특히 폴리프로필렌을 사용하는 것이 바람직하다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[65] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[66] <실시예 1>

[67] 1) 토너 모입자의 제조

[68] 하기 표 1의 조성비로 배합한 각각의 원료를 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 용융 혼련기에서 155 °C의 온도로 용융 혼련하고, 제트 밀 분쇄기로 분쇄한 후, 풍력 분급기에서 분급을 하여 체적 평균입자경이 8.9  $\mu\text{m}$ 인 토너 모입자를 얻었다.

[69] 표 1

구 분	성 분	배합비율(중량부)
결착수지	폴리에스테르 수지	100
착색제	카본 블랙	10
대전제어제	함금속아조염	3
이형제	저분자량 폴리프로필렌	3

[70] 2) 비자성 일성분계 토너 조성물 제조

[71] 상기 제조한 토너 모입자 100 중량부에 대하여 유기미분말로 질량평균분자량이(Mw) 25만이고, 평균입경이 50 nm인 폴리스티렌부틸메타크릴레이트 (polystyrene-n-butylmethacrylate, PS/BMA) 0.1 중량부, 소수성 실리카로 비표면적이 60  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 소수성 실리카 0.5 중량부 및 산화금속 미분말로 평균입경이 100 nm이고 산화티탄 1.0 중량부를 헨셀믹서를 사용하여 5분 동안 교반, 혼합하여 토너 모입자의 표면에 코팅하여 비자성

일성분계 토너를 제조하였다.

[72] <실시예 2~96 및 비교예 1~16>

[73] 하기 표 2, 표 3, 표 4, 및 표 5에 나타낸 바와 같이,  
폴리스티렌부틸메타크릴레이트 유기미분말, 소수성 실리카 및 산화금속  
미분말의 함량을 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한  
방법으로 제조하였다.

[74] 표 2

구분	질량평균분자량(Mw, 만)	평균입경(nm)
PMMA A	25	50
PMMA B	25	200
PMMA C	25	500
PMMA D	80	50
PMMA E	80	200
PMMA F	80	500
PMMA G	160	50
PMMA H	160	200
PMMA I	160	500
PMMA J	15	200
PMMA K	200	200
PMMA L	80	40
PMMA M	80	600

[75] 표 3

구분	유기미분말(중량부)	소수성 실리카(중량부)	산화티탄(중량부)
2	PS/BMA A, 0.05	0.5	1.0
3	PS/BMA A, 1.5	0.5	1.0
4	PS/BMA A, 2.5	0.5	1.0
5	PS/BMA A, 0.05	1.0	1.0
6	PS/BMA A, 1.5	1.0	1.0
7	PS/BMA A, 2.5	1.0	1.0

8	PS/BMA A, 0.05	1.5	1.0
9	PS/BMA A, 1.5	1.5	1.0
10	PS/BMA A, 2.5	1.5	1.0
11	PS/BMA B, 0.05	0.5	1.0
12	PS/BMA B, 1.5	0.5	1.0
13	PS/BMA B, 2.5	0.5	1.0
14	PS/BMA B, 0.05	1.0	1.0
15	PS/BMA B, 1.5	1.0	1.0
16	PS/BMA B, 2.5	1.0	1.0
17	PS/BMA B, 0.05	1.5	1.0
18	PS/BMA B, 1.5	1.5	1.0
19	PS/BMA B, 2.5	1.5	1.0
20	PS/BMA C, 0.05	0.5	1.0
21	PS/BMA C, 1.5	0.5	1.0
22	PS/BMA C, 2.5	0.5	1.0
23	PS/BMA C, 0.05	1.0	1.0
24	PS/BMA C, 1.5	1.0	1.0
25	PS/BMA C, 2.5	1.0	1.0
26	PS/BMA C, 0.05	1.5	1.0
27	PS/BMA C, 1.5	1.5	1.0
28	PS/BMA C, 2.5	1.5	1.0
29	PS/BMA D, 0.05	0.5	1.0
30	PS/BMA D, 1.5	0.5	1.0
31	PS/BMA D, 2.5	0.5	1.0
32	PS/BMA D, 0.05	1.0	1.0
33	PS/BMA D, 1.5	1.0	1.0
34	PS/BMA D, 2.5	1.0	1.0
35	PS/BMA D, 0.05	1.5	1.0
36	PS/BMA D, 1.5	1.5	1.0

37	PS/BMA D, 2.5	1.5	1.0
38	PS/BMA E, 0.05	0.5	1.0
39	PS/BMA E, 1.5	0.5	1.0
40	PS/BMA E, 2.5	0.5	1.0
41	PS/BMA E, 0.05	1.0	1.0
42	PS/BMA E, 1.5	1.0	1.0
43	PS/BMA E, 2.5	1.0	1.0
44	PS/BMA E, 0.05	1.5	1.0
45	PS/BMA E, 1.5	1.5	1.0
46	PS/BMA E, 2.5	1.5	1.0
47	PS/BMA F, 0.05	0.5	1.0
48	PS/BMA F, 1.5	0.5	1.0
49	PS/BMA F, 2.5	0.5	1.0

[76]

[77]

표 4

	유기미분말(중량부)	소수성 실리카(중량부)	산화티탄(중량부)
50	PS/BMA F, 0.05	1.0	1.0
51	PS/BMA F, 1.5	1.0	1.0
52	PS/BMA F, 2.5	1.0	1.0
53	PS/BMA F, 0.05	1.5	1.0
54	PS/BMA F, 1.5	1.5	1.0
55	PS/BMA F, 2.5	1.5	1.0
56	PS/BMA G, 0.05	0.5	1.0
57	PS/BMA G, 1.5	0.5	1.0
58	PS/BMA G, 2.5	0.5	1.0
59	PS/BMA G, 0.05	1.0	1.0
60	PS/BMA G, 1.5	1.0	1.0
61	PS/BMA G, 2.5	1.0	1.0

62	PS/BMA G, 0.05	1.5	1.0
63	PS/BMA G, 1.5	1.5	1.0
64	PS/BMA G, 2.5	1.5	1.0
65	PS/BMA H, 0.05	0.5	1.0
66	PS/BMA H, 1.5	0.5	1.0
67	PS/BMA H, 2.5	0.5	1.0
68	PS/BMA H, 0.05	1.0	1.0
69	PS/BMA H, 1.5	1.0	1.0
70	PS/BMA H, 2.5	1.0	1.0
71	PS/BMA H, 0.05	1.5	1.0
72	PS/BMA H, 1.5	1.5	1.0
73	PS/BMA H, 2.5	1.5	1.0
74	PS/BMA I, 0.05	0.5	1.0
75	PS/BMA I, 1.5	0.5	1.0
76	PS/BMA I, 2.5	0.5	1.0
77	PS/BMA I, 0.05	1.0	1.0
78	PS/BMA I, 1.5	1.0	1.0
79	PS/BMA I, 2.5	1.0	1.0
80	PS/BMA I, 0.05	1.5	1.0
81	PS/BMA I, 1.5	1.5	1.0
82	PS/BMA I, 2.5	1.5	1.0
83	PS/BMA E, 1.5	0.5	0.3
84	PS/BMA E, 1.5	0.5	2.5
85	PS/BMA E, 1.5	1.0	0.3
86	PS/BMA E, 1.5	1.0	2.5
87	PS/BMA E, 1.5	1.5	0.3
88	PS/BMA E, 1.5	1.5	2.5

구 분	유기미분말(중량부)	소수성 실리카(분말)	산화티탄(중량부)
1	PS/BMA E, 1.5	1.0	0.2
2	PS/BMA E, 1.5	1.0	2.6
3	PS/BMA E, 1.5	0.4	1.0
4	PS/BMA E, 1.5	1.6	1.0
5	-	1.0	1.0
6	-	1.0	1.0
7	PS/BMA E, 1.5	-	1.0
8	PS/BMA E, 1.5	-	1.0
9	PS/BMA E, 1.5	1.0	-
10	PS/BMA E, 1.5	1.0	-
11	PS/BMA E, 0.03	0.5	1.0
12	PS/BMA E, 3.0	0.5	1.0
13	PS/BMA E, 0.03	1.0	1.0
14	PS/BMA E, 3.0	1.0	1.0
15	PS/BMA E, 0.03	1.5	1.0
16	PS/BMA E, 3.0	1.5	1.0
17	PS/BMA J 1.5	0.5	1.0
18	PS/BMA K 1.5	0.5	1.0
19	PS/BMA L 1.5	0.5	1.0
20	PS/BMA M 1.5	0.5	1.0

[79] <실시예 89>

[80] PS/BMA대신 폴리메틸메타크릴레이트 로 이루어진 유기미분말 (PMMA powder) 크기가  $0.1\mu\text{m}$ , 질량평균분자량(Mw)이 100만을 PS/BMA대신 1.5 중량부 사용하여 상기 실시예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 비자성 일성분계 토너를 제조하였다.

[81]

[82] <비교예 21>

[83] 상기 실시예 89에서 사용한 구형 유기 미분말인 PS/BMA대신 비구형화로



제작된 스티렌-브틸아크릴레이트-메타크릴산으로 이루어진 (비구형:  $R=0.54$ ) 유기 미분말 (St/BA/MMA powder) 크기가  $0.15\mu\text{m}$ , 질량평균분자량( $M_w$ )이 60만을 PS/BMA 대신 1.5 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 비자성 일성분계 토너를 제조하였다.

[84]

[85] &lt;실험예 1&gt;

[86] 상기 실시예 1 내지 89, 및 비교예 1 내지 21에서 제조한 비자성 일성분계 토너 조성물을 시판되는 접촉식, 비자성 일성분계 현상 방식의 프린터(ML5300, (주)삼성전자)를 사용하여 저온 저습( $5^\circ\text{C}$ , 20 %RH) 및 상온 상습( $20^\circ\text{C}$ , 55 %RH)의 환경하에서 5,000 매까지 프린트하고, 다음과 같이 토너 물성을 평가하였다.

[87] 1. 저온 잔상 현상

[88] 저온 저습( $5^\circ\text{C}$ , 20 %RH)에서 소정 매수의 보통지에 일정 패턴(pattern)이 있는 화상의 인쇄를 통하여 화상부의 패턴이 비화상부에도 나오는지 여부를 육안으로 관찰하였다.

[89] 저온 잔상 없음(양호): 비화상부에 패턴이 나오지 않음.

[90] 저온 잔상 발생(불량): 비화상부에 화상부의 패턴이 인쇄됨.

[91] 2. 토너 융착

[92] 소정 매수를 프린트한 후 흑색전체(solid) 화상의 인쇄를 통하여 토너가 현상 블레이드에 융착이 되어 현상 드럼으로의 토너 공급을 방해하여 인쇄된 화상에 손톱으로 긁은 듯한 줄무늬가 발생하는지 여부를 관찰하였다.

[93] 토너 융착 없음(양호): 줄무늬가 생기지 않음.

[94] 토너 융착 발생(불량): 줄무늬가 solid 패턴에 발생됨.

[95] 3. 정착특성

[96] 소정 매수를 프린트한 후 일정 패턴(pattern)이 있는 화상의 인쇄를 통하여 정착부를 통과하여 출력된 화상에 정착불량으로 인한 동일 패턴이 비화상부에 발생되는지 여부를 관찰하였다.

[97] 정착 불량 없음(양호): 동일 패턴이 비화상부에 생기지 않음.

[98] 정착 불량 발생(불량): 동일 패턴이 비화상부에 발생됨.

[99] 상기 실시예 1 내지 89에 대한 상기 저온잔상, 토너융착, 및 정착불량이 없었다. 또한 비교예 1 내지 121의 경우에 다음 표 6와 같은 결과치가 얻어졌다.

[100] 표 6

구분	저온잔상	토너융착	정착불량
비교예 1	없음	발생	없음

비교예 2	없음	없음	불량
비교예 3	발생	없음	불량
비교예 4	발생	발생	없음
비교예 5	없음	발생	없음
비교예 6	발생	발생	없음
비교예 7	없음	발생	없음
비교예 8	없음	없음	불량
비교예 9	발생	없음	없음
비교예 10	없음	발생	없음
비교예 11	발생	없음	불량
비교예 12	없음	발생	없음
비교예 13	발생	없음	불량
비교예 14	발생	없음	없음
비교예 15	없음	발생	불량
비교예 16	발생	발생	없음
비교예 17	발생	발생	없음
비교예 18	없음	없음	불량
비교예 19	발생	발생	없음
비교예 20	없음	없음	불량
비교예 21	발생	발생	없음

- [101] 따라서, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 89의 비자성 일성분 토너 조성물은 비교예 1 내지 21과 비교하여 저온잔상, 토너융착 및 정착특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 21은 구형의 유기미분말을 사용한 경우와 달리, 토너간의 응집현상이 발생하여 블레이드위에 토너 융착이 발생하는 불량을 확인 하였다. 또한 PCR오염도 증가됨을 확인 하였다.

## 청구의 범위

- [1] a) 결합수지, 착색제 및 대전제어제를 포함하는 토너 모입자;  
b) 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말;  
c) 소수성 실리카; 및  
d) 산화금속 미분말을 포함하는 비자성 일성분계 토너 조성물.
- [2] 제 1항에 있어서,  
a) 결합수지 100 중량부, 착색제 3 내지 20 중량부 및 대전제어제 0.5 내지 5 중량부를 포함하는 토너 모입자 100 중량부;  
b) 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말 0.05 내지 2.5 중량부;  
c) 비표면적이 20 내지 80 m<sup>2</sup>/g인 소수성 실리카 0.5 내지 1.5 중량부; 및  
d) 평균입경이 50nm 내지 500nm인 산화금속 미분말 0.3 내지 2.5 중량부를 포함하는 비자성 일성분계 토너 조성물.
- [3] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 a)의 토너 모입자는 이형제 0.05 내지 5 중량부를 더 포함하는 비자성 일성분계 토너 조성물.
- [4] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 b)의 구형 유기미분말은 스티렌, 메틸스티렌, 다임틸스티렌, 에틸스티렌, 페닐스티렌, 클로로스티렌, 헥실스티렌, 옥틸스티렌 또는 노닐스티렌의 스티렌류; 비닐클로라이드 또는 비닐플루오라이드의 비닐 할라이드류; 비닐아세테이트 또는 비닐벤조에이트의 비닐에스테르류; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 또는 페닐아크릴레이트의 메타크릴레이트류; 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴의 아크릴산 유도체류; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 또는 페닐아크릴레이트 등의 아크릴레이트류; 테트라플루오르에틸렌; 1,1-디플루오르에틸렌 또는 이들의 혼합으로 된 단량체로부터 제조되는 고분자인 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너 조성물.
- [5] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 c)의 소수성 실리카는 실란계 커플링제 또는 실리콘 오일로 소수화 처리된 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너 조성물.
- [6] 제 5항에 있어서, 상기 실리콘 오일은 25 °C에서 점도가 50 내지 10,000 cps인 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너 조성물.

- [7] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 d)의 산화금속 미분말은 이산화 티탄, 산화 알루미늄, 산화 아연, 산화마그네슘, 산화세륨, 산화철, 산화동 및 산화주석으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너 조성물.
- [8] 결착 수지, 착색제 및 대전제어제를 혼합, 혼련, 분쇄 및 분급하여 토너 모입자를 제조하는 단계(제1단계); 및  
상기 토너 모입자에 i) 질량 평균 분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말, ii) 비표면적이 20 내지 80 m<sup>2</sup>/g인 소수성 실리카 및 iii) 평균 입경이 50 내지 500nm인 산화금속 미분말을 교반기에서 혼합하는 단계(제2단계)를 포함하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.
- [9] 제 8항에 있어서,  
결착 수지 100 중량부, 착색제 3 내지 20 중량부 및 대전제어제 0.5 내지 5 중량부를 혼합, 혼련, 분쇄 및 분급하여 토너 모입자를 제조하는 단계(제1단계); 및  
상기 토너 모입자 100 중량부에 ① 질량 평균 분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말, ② 비표면적이 20 내지 80 m<sup>2</sup>/g인 소수성 실리카 0.5 내지 1.5 중량부 및 ③ 평균 입경이 50 내지 500nm인 산화금속 미분말 0.3 내지 2.5 중량부를 교반기에서 혼합하는 단계(제2단계)를 포함하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.
- [10] 제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 제1단계의 혼합은 헨셀 믹서에서, 혼련은 2축 용융 혼련기에서, 분쇄는 제트밀 분쇄기에서, 분급은 풍력 분급기에서 실시하는 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.
- [11] 제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 제1단계의 토너 모입자에 이형제 0.05 내지 5 중량부를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.
- [12] 제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 제2단계의 구형 유기미분말은 스티렌, 메틸스티렌, 다임틸스티렌, 에틸스티렌, 페닐스티렌, 클로로스티렌, 헥실스티렌, 옥틸스티렌 또는 노닐스티렌의 스티렌류; 비닐클로라이드 또는 비닐플루오라이드의 비닐 할라이드류; 비닐아세테이트 또는 비닐벤조에이트의 비닐에스테르류; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 또는

페닐아크릴레이트의 메타크릴레이트류; 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴의 아크릴산 유도체류; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 또는 페닐아크릴레이트 등의 아크릴레이트류; 테트라플루오르에틸렌; 1,1-디플루오르에틸렌 또는 이들의 혼합으로 된 단량체로부터 제조되는 고분자인 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.

- [13] 제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 제2단계의 소수성 실리카는 실란계 커플링제 또는 실리콘 오일로 소수화 처리된 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.
- [14] 제 13항에 있어서, 상기 실리콘 오일은 25 °C에서 점도가 50 내지 10,000 cps인 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.
- [15] 제 8항 또는 제 9항에 있어서, 상기 제2단계의 산화금속 미분말은 이산화 티탄, 산화 알루미늄, 산화 아연, 산화마그네슘, 산화세륨, 산화철, 산화동 및 산화주석으로 이루어지는 군에서 선택된 한종 이상인 것을 특징으로 하는 비자성 일성분계 토너의 제조방법.

## 요약서

본 발명은 비자성 일성분계 토너 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 토너 모입자의 표면에 질량평균분자량(Mw)이 25만 내지 160만이며, 평균입경이 50nm 내지 500nm인 구형 유기미분말, 소수성 실리카 및 산화금속 미분말을 코팅한 비자성 일성분계 토너 조성물은 좋은 유동성으로 인해 토너의 공급이 원활하고, PCR의 오염 및 화질 열화가 적을 뿐만 아니라, 현상 롤러 위에 토너층이 균일하게 형성되면서도 현상 롤러의 브레이드에 융착이 발생하지 않으며, 동시에 저온 환경하에서 잔류 토너가 비화상부에 주기적으로 나타나는 저온 잔상현상을 개선할 수 있기 때문에 현상 롤러와 감광체가 접촉하는 비자성 일성분 현상방식을 채택한 화상 출력장치 등에 유용하게 사용될 수 있다.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/KR2004/003321**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****IPC7 G03G 9/08**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 G03G 9/08, 9/083, 9/087, 9/097,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Korean Patents and applications for inventions since 1975  
Korean Utility models and applications for Utility models since 1975Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKIPASS, E-SPACENET**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6,203,955 B1 (Toshiba Tec Co. Ltd.) 20 MARCH 2001 See the whole documents	1-15
A	KR 10-2002-34064 A (LG-CHEM. INVESTMENT, Ltd.) 08 MAY 2002 See abstract, claims 1-19	1-15
A	US 5,905,010 A (Minolta Co. Ltd.) 18 MAY 1999 See column 1, lines 50-61, claims 1 and 10	1-15
A	US 2002/98434 A1 (Masahiro Anno) 25 JULY 2002 See abstract, claims 1-20	1-15
A	US 5,348,829 A (Canon Co. Ltd.) 20 SEPTEMBER See claims 1, 13 and 17	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 MARCH 2005 (17.03.2005)

Date of mailing of the international search report

**19 MARCH 2005 (19.03.2005)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

KIM, Hee Seung

Telephone No. 82-42-481-8157



Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

**Best Available Copy**